

◎日本国特許庁(JP)

◎特許出願公開

◎公開特許公報(A) 平3-172749

◎Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

◎公開 平成3年(1991)7月26日

G 01 N 27/12

B

5014-2G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

◎発明の名称 ガスセンサ

◎特 願 平1-211869

◎出 願 平1(1989)11月30日

◎発 明 者 小 知 和 廣 一 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

◎出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

◎代 理 人 弁理士 山 口 隆

明 細 書

1. 発明の名称 ガスセンサ

2. 特許請求の範囲

1) 感ガス層と被覆層とを有し、

感ガス層は金属酸化物半導体とそれに支持された貴金属触媒からなり、可燃性ガスと接触してその電気抵抗を減ずるものであり、

被覆層は多孔質セラミックスからなり、前記感ガス層を保護するものであることを特徴とするガスセンサ、

2) 感ガス層と被覆層とを有し、

感ガス層は金属酸化物半導体とそれに支持された貴金属触媒からなり、可燃性ガスと接触してその電気抵抗を減ずるものであり、

被覆層は多孔質セラミックスおよび感ガス層と同一の金属酸化物半導体を含むことを特徴とするガスセンサ、

3. 発明の要旨を説明

(産業上の利用分野)

この発明は可燃性ガス検知用のガスセンサに係

り、特にシラフーン素子による検知のよいガスセンサに関する。

【従来の技術】

酸化物半導体を用いるガスセンサとしては、例えば厚膜型のガスセンサが知られている。厚膜型厚膜型のガスセンサを単す断面図である。基板上に感ガス層12が、またその上面に被覆ガス層18を加熱するためのヒータ13が形成される。感ガス層19は一般に厚膜印刷技術により所定形状に印刷塗布後に焼成される。14、15は電極、15、16はリード線である。

酸化スズ、酸化亜鉛等のn型金属酸化物半導体からなる感ガス層は、大気中で200～350℃の温度に加熱されると粒子表面に大気中の酸素が活性化吸着して表面欠乏するが、可燃性ガスが接触すると吸着酸素と可燃性ガスとが反応して吸着酸素が除去され表面欠乏が減少する。このような状態を利用して、酸化スズを用いたガスセンサはヒドガス、酸素ガスなどのガス漏れ警報に広く用いら

特開平3-172749 (2)

れる。

感ガス層12には金属蒸気化合物半導体に敏感な酸化物と可溶性ガスとの反応速度を高めるためにPtやPdなどの貴金属触媒が添付される。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながらこのような従来のガスセンサは種々の用途中で使用されるとともに設置場所によっては、ガス濃度が極度に低下することがわかった。図示したところこの原因は本発明中のシリコーン蒸気が結晶に感ガス層に化学吸着し、金属触媒の活性を低下させるためであることがわかった。このようなシリコーン蒸気はジメチルシロキサン、低重合物を主成分とするもので、家庭用オイルの汚染または窓ガラスの窓面に附けられるシリコーンバツ、シリコーンゴムなどが乾燥する過程で極めて顕著ではあるが大気中に揮散される。

この発明は上述の点に鑑みてなされその目的はシリコーン蒸気が感ガス層に吸着されないようにして感度低下がなく信頼性に優れたガスセンサを提供することにある。

本発明がガス中のシリコーン蒸気はガスセンサの動作温度(300〜500℃)で被覆層に化学吸着される。

被覆層中の金属蒸気化合物半導体は感ガス層と同一材料であるので感ガス層との接合無効を減ず。

(実施例)

次にこの発明の実施例を図面に就いて説明する。(実施例1)

第1図はこの発明の実施例に係るガスセンサを示す断面図である。感ガス層12は増層膜としてPtを0.3μm含む酸化スズである。

この感ガス層12の層間に比表面積150m²/gの活性アルミナを主成分とする被覆層21が約100nmの厚さに形成される。ここで感ガス層12と被覆層21とは、いずれもスクリン印刷法によって形成されるが蒸着との実用性を高めるためいずれもシリカゲルを溶剤とともに印刷可能なペースト状にするためエチルセルコース及びホルビールを用いた。

これら2つの層は印刷後600℃で3時間焼成さ

(問題を解決するための手段)

上述の目的はこの発明の第1発明によれば感ガス層12と被覆層21とを有し、

感ガス層は金属蒸気化合物半導体とそれに隣接させた金属触媒からなり、可溶性ガスと付着してその電気抵抗を減ずるものであり、

被覆層は多孔質セラミックスからなり、可溶性ガス層を被覆することにより透風される。また半発明の第2形態によれば、被覆層が多孔質セラミックスおよび感ガス層と同一の金属化合物半導体を含むこと、により透風される。

この被覆層21に用いられ多孔質セラミックスとしては、比表面積が30〜350m²/gの活性アルミナあるいは比表面積が100〜500m²/gの活性シリカあるいは約2〜5%の金属物が用いられる。

さらに被覆層には前記多孔質セラミックスに、実質的に触媒となる範囲で感ガス層に用いられる金属蒸気化合物半導体を添加混合した混合層を用いることもできる。

(作用)

このセンサのシリコーン蒸気に対する実用性を評価するため、5mmのガラス製ドラム缶の底にシリコーンバツを0.5g乾燥し同一容器内には通電吸着のセンサを5日間保持し通電後のガス濃度を測定した。ガス濃度はガスセンサの抵抗中の抵抗R₀と0.1%インプタンガス中の抵抗R₁との比R₀/R₁である。

なお比較のための参照アルミナを焼成しない感ガス層のみの従来のセンサも同一条件でシリコーン蒸気による感ガス濃度を測定した。

第2図はシリコーン蒸気にさらす前後のセンサのガス濃度を示す線図である。被覆層のない従来のガスセンサ(特性値32)はシリコーン蒸気によりガス濃度が大幅に減少するのに対し、多孔質アルミナ被覆層を有する本発明のセンサ(特性値31)では、シリコーン蒸気にさらされてもガス濃度の低下が極めてわずかである。

(実施例2)

活性アルミナにかえて比表面積が400m²/gの活性シリカを用いて被覆層を形成したセンサおよび

特開平3-172749 (2)

活性アルミナと活性シリカとを重量比で1:1に混合して被覆層を形成したセンサとを製作した。

なお、スチレン-印電極のインタは実施例1と同様にして作製した。シリコーン樹脂に対する安定性を実施例1と同様にして評価した結果を第3図に示す。活性シリカを用いるセンサ(特許第41)、活性アルミナと活性シリカを混合して用いるセンサ(特許第42)ともにシリコーン系薬に対する安定性に優れていることがわかる。

(実施例3)

被覆層として第2ガス層に用いたのと同様の酸化スズと、炭素粉1に用いた活性アルミナとを重量比で1:3に混合した粉末を用いて被覆層を形成した。

この混合割合では被覆層は実質的に活性アルミナと同等電気的に活性であり、可燃性ガスの所懸によって抵抗値は変化しない。

ここで被覆層に酸化スズを添加すると次の2つの効果が見られる。第1に被覆層に第2ガス層と同様の酸化スズが混合されているため、被覆層と第

ガス層との界面の親和性が増し付着強度が高くなる。第2に酸化スズと同時にシリカバインダを加えると希は、親和性が高くなるので被覆層自身の機械的強度が高まる。シリコーン系薬に対する安定性を第4図に示す。第5図は実施例1、2、3に係るセンサの長期安定性を従来のセンサの長期安定性と対比して示す線図である。特許第81,82,83,84,85はそれぞれ従来のセンサ、活性アルミナを用いるセンサ、活性シリカを用いるセンサ、活性アルミナと活性シリカの混合割合を用いるセンサ、活性アルミナと酸化スズの混合物を用いるセンサの特性に對する。この試験は、所定家庭の浴室内にガスセンサを通電状態で設置することによって行われた。実施例1、2、3に係るセンサは長期信頼性に優れることがわかる。

(発明の効果)

この発明によれば第2ガス層と被覆層とを形成し、第2ガス層は金属酸化物粉末とそれに懸濁された貴金属触媒からなり、可燃性ガスと接触してその電気抵抗を減らすものであり、

被覆層は多孔質セラミックスからなり、無記号ガス層を被覆するものである。シリコーン系薬は被覆層において化学吸着され、第2ガス層の貴金属触媒の効果がなくなり、長期信頼性に優れるガスセンサが得られる。また、被覆層が多孔質セラミックスおよび第2ガス層と同一の金属酸化物粉末からなるので金属酸化物粉末を介して、被覆層と第2ガス層との界面の親和性が高まり、信頼性に優れるガスセンサが得られる。

4. 図面の簡単な説明

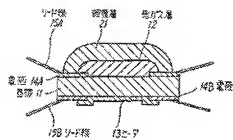
第1図はこの発明の実施例に係るガスセンサを示す断面図、第2図はこの発明の実施例に係るガスセンサの被覆層の特性を従来のセンサの被覆層の特性と対比して示す線図、第3図はこの発明の異なる実施例に係るガスセンサの被覆層の特性を示す線図、第4図はこの発明のさらに異なる実施例に係るガスセンサの被覆層の特性を示す線図、第5図はこの発明の異なる実施例に係るガスセンサにつきガスの濃度の経年変化を示す従来のガスセンサの通電

年変化率と対比して示す線図、第6図は従来のガスセンサを示す断面図である。

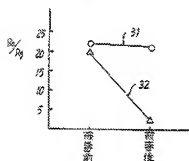
12: 第2ガス層、21: 被覆層。

式名及び山 山 山

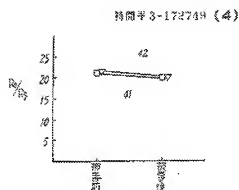




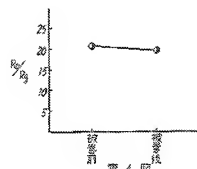
第 1 図



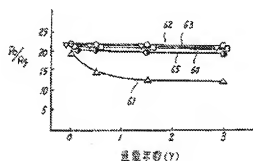
第 2 図



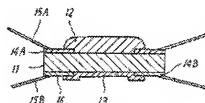
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

-374-

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-172749

(43)Date of publication of application : 26.07.1991

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 01-311869

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1989

(72)Inventor : OCHIWA SHINICHI

(54) GAS SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sensor with high reliability whose sensitivity is not lowered by covering a gas sensitive layer consisting of a metallic oxide semiconductor and a noble metal catalyzer carried by the metallic oxide semiconductor with a covering layer consisting of porous ceramic.

CONSTITUTION: The sensor has the gas sensitive layer 12 and the covering layer 21. The layer 12 consists of the metallic oxide semiconductor and the noble metal catalyzer carried by the metallic oxide semiconductor and reduces the electric resistance when it contacts with the combustible gas. Besides, the layer 21 consists of the porous ceramic and the layer 12 is covered with it. Activated alumina whose specific surface area is to the extent of 30 - 300m²/g, activated silica whose specific surface area is to the extent of 100 - 600m²/g or the mixture of such two components is used as the porous ceramic which is used for the layer 21. Besides, a mixing layer obtained by adding and mixing an (n) type metallic oxide semiconductor used for the gas sensitive layer such an extent that it substantially becomes an insulating body in the porous ceramic is also used for the layer 21.

